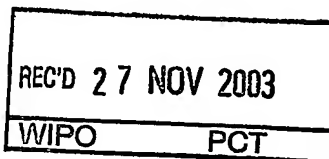


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 47 470.2

**Anmeldetag:**

11. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber:

EMS-CHEMIE AG, Domat, Ems/CH

Bezeichnung:Abbaustabiles Polyamid und Verfahren zu dessen
Herstellung**IPC:**

C 08 G 69/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pfenning, Meinig & Partner GbR



3
Patentanwälte
European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys
Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)
Dr.-Ing. A. Butenschön, München
Dipl.-Ing. J. Bergmann*, Berlin
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München
Dr.-Ing. S. Golkowsky**, Berlin
*auch Rechtsanwalt
**nicht Eur. Pat. Att.

80336 München, Mozartstraße 17
Telefon: 089/530 93 36
Telefax: 089/53 22 29
e-mail: muc@pmp-patent.de
10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12
Telefon: 030/88 44 810
Telefax: 030/881 36 89
e-mail: bln@pmp-patent.de
01217 Dresden, Goßritzer Str. 61-63
Telefon: 03 51/87 18 160
Telefax: 03 51/87 18 162
e-mail: dd@pmp-patent.de

München,
11. Oktober 2002
OZ 912-DE (FO)

EMS-CHEMIE AG
Reichenauerstrasse

7013 Domat/Ems
SCHWEIZ

Abbaustabiles Polyamid und Verfahren zu dessen Herstellung

30 Min. eingerührt und über einen Zeitraum von 4 h bei 240° beobachtet, dass die Schmelze in ihrer Viskosität zunächst etwas sinkt und sodann wieder ansteigt, während im Vergleichsversuch, ohne Malonsäureesterzugabe, das Polylactam vernetzt und seine Fließfähigkeit vollends verliert. Dasselbe Verhalten wird in (2) bei Zugabe von tert. Butylalkohol unter denselben Bedingungen beobachtet, wobei in beiden Fällen das anionische Polyamid-12 je identisch hergestellt ist. In DE O 22 41 133 (3) wird je anionisch hergestelltes Polylactam-6 unter Zugabe eines molaren Überschusses von 60 % an p-Toluolsulfonsäure bzw. p-Toluolsulfonsäureestern 2-fach bei 230° reextrudiert, wodurch sich die Änderungen im Molekulargewicht deutlich reduzieren lassen. Insbesondere bei der Verwendung der speziell wirksamen p-Toluolsulfonsäure wird die Polylactamschmelze stark sauer, was Korrosion an den Verarbeitungsmaschinen, wie Extruder und Spritzgussmaschinen, bewirkt und das Polymerisat anfällig macht gegen den hydrolytischen Abbau im Praxisgebrauch, insbesondere in feuchter Umgebung.

Speziell erwähnt werden soll aber, daß insbesondere herkömmlich anionisch hergestelltes, nicht neutralisiertes Polyamid beim Wiederaufschmelzen eines massiven Kettenlängen- bzw. Viskositätsabbau erleidet. Diesbezüglich wird auf die EP 0 905 166 A1 verwiesen.

In der EP 0 905 166 A1 wird in den Absätzen (0007) und (0011) K.UEDA et al. zitiert: „Stabilization of High Molecular Weight Nylon 6 Synthesized by Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam“, Polymer Journal, Vol. 28, No. 12, pp 1084-1089 (1996). Vom Mitautor K.TAI stammt die entsprechende Patentanmeldung JP 08 157594 A, gemäß Patent Abstracts of Japan vol. 1996, no. 10, 1996-10-31. In diesen beiden Literatur-

3

stellen werden aufwändige, für die Praxis nicht geeignete Methoden zur Verhinderung des Schmelzeabbaus beschrieben, bei denen Polylactam-6 in organischen, carbonsäurehaltigen Lösemitteln gelöst und danach ausgefällt wird, wodurch der anionische Polymerisationskatalysator entfernt wird bzw. seine Aktivität einbüßt.

Inzwischen sind auch Polymerisationsverfahren für Lactame entwickelt bei denen nicht einfach ein basischer Katalysator für die Lactampolymerisation verwendet wird, sondern man sogenannte Flüssigsysteme, welche direkt die beschleunigte, anionische Polymerisation auslösen, als alleinige Komponente in geringem Gewichtsanteil der Lactamschmelze zufügt, was bevorzugt direkt in einem Doppelwellenextruder erfolgt und wonach der gesamte Polymerisationsablauf innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt. Solche Polylactam-schmelzen sind extrem viskositätsinstabil und unterliegen starken Viskositätschwankungen beim Weiterverarbeiten, so dass ihr Praxiswert stark eingeschränkt ist. Solche Flüssigsysteme sind z.B. beschrieben in WO 01/46292 A1 und WO 01/46293 A1.

Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Polyamid bereitzustellen, das auch bevorzugt durch ein Verfahren, wie in der WO 01/46292 A1 oder WO 01/46293 A1 beschrieben, hergestellt worden ist, das gute physikalische Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Verarbeitung und Stabilität besitzt und das gleichzeitig einen geringen Viskositätsabbau beim Wiederaufschmelzen aufweist.

Die Erfindung wird in bezug auf das Polyamid durch die Merkmale des Patentanspruches 1 und in bezug auf

das Verfahren zur Herstellung durch die Merkmale der Patentansprüche 21 und 25 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

5 Der Erfinder konnte zeigen, daß die Nachteile des Standes der Technik aufgehoben werden, d.h. daß der Nachteil der Viskositäts-Instabilität verschwindet, wenn direkt nach erfolgter Polymerisation, bevor Nebenreaktionen eintreten, der Polylactamschmelze ein
10 spezieller Desaktivator zugesetzt wird. Das so erhaltene Polyamid ist danach abbaustabil. Erfindungsgemäß wird ein Desaktivator zugesetzt, der aus einem Protonenspender und einem Amin besteht. Die Säure muß dabei alle basischen Stellen der Polyamidkette, die vom
15 Katalysator stammen, protonieren. Dies bedeutet, daß die Konzentration der sauren Gruppen (z.B. -COOH) mindestens so groß sein muß wie die vom Katalysator stammende Basizität aber kleiner als die Summe der Basizität und der Konzentration an Aminfunktion. Es
20 ist deshalb auch günstig den Desaktivator homogen in die Schmelze einzumischen, damit möglichst alle basischen Stellen erreicht werden. Dies führt offensichtlich dazu, daß das Polylactam bei der Weiterverarbeitung im Schmelzezustand in der Abbaustabilität (auch
was den Aspekt der Hydrolyseempfindlichkeit angeht) so gut ist wie ein hydrolytisch hergestelltes Polylactam. Der erfindungsgemäße Desaktivator bewirkt damit,
daß Amin neben etwas protoniertem Amin vorliegt und sich ein höhere pH-Wert einstellt, als es bei ausschließlicher Verwendung einer Carbonsäure der Fall
30 ist, bei der -COOH neben -COO^- vorliegt, was die Hydrolyseempfindlichkeit erhöht. Mit der Figur 1 läßt sich dabei der Mechanismus prinzipiell erläutern. Die dargestellten pH-Puffergebiete entsprechen zwar Essigsäure und Ammoniak in wässriger Lösung, aber die
35 Lage des Kurvenverlaufs bleibt auch bei den erfin-

ungsgemäßen Substanzen im Polyamid ungefähr gleich. Zunächst gibt die Carbonsäure das Proton an das Amin ab, so daß sich protoniertes Amin bildet. Beim Kontakt mit der basischen (anionischen) Polyamidschmelze wird das Proton (H^+) nun an die stark basischen Stellen ($-N^-$) der Lactamkette übertragen, womit die Polyamidkette neutralisiert ist. Der Protonenspender wird gegenüber dem Katalysator bevorzugt in einem geringen Überschuß eingesetzt, und der Aminanteil so gewählt, daß man im Amin-Puffergebiet bleibt, was dann der Fall ist, wenn als zweite Bedingung die Konzentration der sauren Gruppen kleiner ist als die Summe der Basizität und der Konzentration an Aminfunktion. Damit bleibt man in einem pH-Bereich von ca. 8-10, was für die Hydrolyse-Stabilität des Polyamids im Praxisgebrauch optimal ist.

Als Amine für das Desaktivatorsystem sind besonders nicht-flüchtige sekundäre oder tertiäre Amine geeignet. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn das Amin trialkyliert ist oder wenn es ein sekundäres Amin ist, bei dem die Amingruppe sterisch abgeschirmt ist. Dadurch wird erreicht, daß die Polyamidkette nicht im Sinne von Abbau/Umamidierungen angegriffen wird. Beispiele für bevorzugte Aminverbindungen, die für den erfindungsgemäßen Desaktivator eingesetzt werden können sind in den Figuren 2 bis 4 angeführt.

Die in Fig. 4 aufgeführten Verbindungen sind unter der Abkürzung HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt. Ihre Verwendung als Amin im erfindungsgemäßen Sinne bringt den zusätzlichen Vorteil mit sich, daß gleichzeitig das Polylactam gegen Bewitterungseinwirkung, insbesondere UV-Strahlen, geschützt ist.

5

10

15

20



35

In besonderen Ausführungsformen der Erfindung können solche Verbindungen aber auch in Kombination mit zusätzlichen Aminverbindungen eingesetzt werden.

5 Das erfindungsgemäße Polyamid nach der Erfindung entspricht in seinem Verhalten einem hydrolytisch hergestellten Polylactam, wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn das Lactam 6 -12 C-Atome aufweist und hier ganz be-
10 sonders bevorzugt, wenn Lactam 6 und/oder Lactam 12 bzw. Mischungen hiervon verwendet werden.

Als Katalysatoren kommen alle an und für sich im Stand der Technik bekannten in Frage, insbesondere
15 Alkalilactamat oder eine Lactamat-bildende Verbindung. Bei den Aktivatoren sind diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe der acylierten Lactame, Isocyanate und Carbodiamide, die auch in verkappter oder cyclisierter Form vorliegen können, bevorzugt.

20 Wie eingangs bereits bei der Beschreibung des Standes der Technik erwähnt, ist es dabei besonders bevorzugt, wenn zur Polymerisationssteuerung ein katalytisch wirkendes Flüssigsystem verwendet wird, das den Aktivator und den Katalysator in einem flüssigen polaren aprotischen Solvatisierungsmittel enthält. Derartige Systeme sind z.B. in der WO 01/46292 A1 und WO 01/96293 A1 beschrieben. Auf den Offenbarungsgehalt dieser Dokumente wird ausdrücklich Bezug genommen.

30 Das Polyamid nach der Erfindung kann einerseits als Granulat vorliegen, oder aber das Polyamid ist als Formkörper in Form von Spritzgußteilen, Fasern, Folien, Platten, Rohren, Ummantelungen, Form- oder Profil-
35 stücken geformt. Die Formkörper können dabei entweder direkt aus der erfindungsgemäßen Schmelze oder

8

über die Granulat-Zwischenstufe hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von abbaustabilem Polyamid. Erfindungsgemäß wird dabei so vorgegangen, daß nach erfolgter Polymerisation in die Polyamidschmelze ein Desaktivator in Form eines Protonenspenders und eines Amins eingemischt wird. Der Desaktivator wird somit zur stark basischen Polylactamschmelze hinzugefügt, wodurch der Nachteil der Viskositätsinstabilität aufgehoben wird. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Zugabe direkt nach erfolgter Polymerisation erfolgt, bevor Nebenreaktionen einsetzen können.

Wichtig beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es dabei, daß der Desaktivator homogen eingemischt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei kontinuierlich in einem Mischer, z.B. in einem Extruder, durchgeführt werden. Bevorzugt ist es dabei einen Doppelschneckenextruder mit geeignetem Mischteil zu verwenden. Damit ist gewährleistet, daß der Desaktivator rasch und vollständig in der Schmelze verteilt wird. Der Desaktivator kann dabei in einer bevorzugten Variante auch in einer in einem aufgeschmolzenen Masterbatch vorverteilten Form zugefügt werden, z.B. mittels eines Sidefeeders. Anschließend kann dann die Schmelze der Formgebung zugeführt werden, oder sie wird durch ein Werkzeug in Strangform abgezogen, granuliert und das Granulat für die Weiterverwendung getrocknet.

Alternativ zum vorstehend beschriebenen Verfahrensablauf ist es auch möglich, daß das Polymerisationsverfahren so gesteuert wird, daß die Polymerisation gerade beendet ist, wenn die Schmelze z.B. als Strang aus dem Extruder austritt und man diese danach zwecks

9

Granulierung in einem Wasserbad abkühlt. In diesem Fall kann dann beim nachfolgenden Wiederaufschmelzen der Desaktivator zugefügt und während des Wiederaufschmelzens in die Lactamschmelze homogen eingemischt werden und seine Wirkung ausüben. Die Zugabe erfolgt dabei am besten in den Extrudereinzug, bevorzugt entweder als Masterbatch-Granulat oder durch Aufbringen mittels Haftmittel auf das Polyamidgranulat. Dadurch wird ein abbaustabiles Polyamid erreicht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Desaktivator eingesetzt, wie bereits in den Erläuterungen zum Polyamid beschrieben. Gleiches trifft auf das Lactam, den Aktivator und den Katalysator zu. Bevorzugt ist es auch im Verfahren, wenn ein katalytisch wirksames Flüssigsystem verwendet wird, bei dem der Aktivator und Katalysator in einem flüssigen polaren aprotischen Solvatisierungsmittel vorliegen. Mit einem derartigen Flüssigsystem werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die besten Polymerisationsergebnisse erzielt.

Die Verwendung eines Desaktivators, wie vorstehend erläutert, hat zusätzlich den Vorteil, daß bei Einsatz als Masterbatch weitere Additive zur Eigenschafts- und/oder Verarbeitungs-Verbesserung mitenthalten kann, die zuvor mit dem Desaktivator in den Masterbatch-Träger eingearbeitet wurden.

Der Masterbatch wird durch Einarbeitung der Desaktivatorkomponente in die Schmelze eines Thermoplasten hergestellt. Dieser Thermoplast stellt den Masterbatch-Träger dar und ist dabei bevorzugt Polyamid. Der Masterbatch kann wie aus dem Stand der Technik bekannt und vorgängig erwähnt weitere Zusätze enthalten.

Soll der Desaktivator nach Formel I als Masterbatch eingesetzt werden so muß eine vorherige Trocknung erfolgen, da die Verbindung als Filterkuchen mit einem Feststoffanteil von ca. 65% anfällt. Nach dem Trocknen wird die trockene bzw. angetrocknete Substanz zusammen mit dem Trägergranulat, das bevorzugt Polyamid ist, aufgeschmolzen wobei gegebenenfalls noch freier werdendes Wasser entfernt wird. Die Mengen-Verhältnisse zu eventuellen weiteren Zusätzen sind in geeigneter Weise auszuwählen, so daß die Endkonzentration im fertigen Polyamid den Praxisforderungen entsprechen.

Da die Lactampolymerisation und die nachfolgende Stabilisierung der Schmelze gegen Viskositätsänderungen in der bevorzugten Ausführungsform gemäß der Erfindung kontinuierlich insbesondere in einem Doppelwellenextruder durchgeführt wird, können alle bei Polyamid bekannten und üblichen Verfahrensschritte und Modifikationen auch gemeinsam mit der Desaktivierung des Katalysators oder nachfolgend in dem selben Extrusionsdurchgang erfolgen. Es sind dies z.B. Zugabe von Stabilisatoren, Farbstoffen, Weichmachern, Flamm-schutzmitteln, Schlagzähmodifikatoren, Verstärkungsmitteln wie Glas und Mineralien, sowie auch Kombinationen dieser Additive. In das Desaktivator-Masterbatch können z.B. Stabilisatoren (gegen Hitze und Bewitterung), Verarbeitungshilfsmittel, lösliche Farbstoffe und Pigmente zugegeben werden (insbesondere Russ). Die übrigen Zusatzstoffe werden der Schmelze bevorzugt getrennt zugeführt.

Die Erfindung soll nun anhand von einigen Beispielen vertiefend dargestellt werden.

Alle Versuche wurden mit Hilfe von Flüssigkatalysatoren, welche alleine die beschleunigte, anionische Lactampolymerisation auslösen und ihren Ablauf steuern durchgeführt. Die Versuche wurden auf Basis eines kontinuierlichen Verfahrensablaufs unter Verwendung eines Doppelwellenextruders, der ZSK-25 der Firma Werner und Pfleiderer Stuttgart, DE und basiert auf Lactam 12 durchgeführt. Dabei wurde das Lactam 12 in Form von Pillen und getrocknet auf einem Wassergehalt von unter 0,01% kontinuierlich dem Extrudereinzug zugeführt.

Zur Auslösung und Durchführung der beschleunigten, anionischen Lactampolymerisation wurden 2 verschiedene Flüssigkatalysatortypen (FK) entsprechend der folgenden chemischen Zusammensetzung verwendet:

- a) Methylphenylcarbamat. Natriumsalz, gelöst zu 1,25 Mol/kg in N-Methylpyrrolidon
- b) Acetanilid. Natriumsalz/Phenylisocyanat Anlageungsprodukt gelöst zu 1,0 Mol/kg in N-Octylpyrrolidon welches N-Methylpyrrolidon in einem Gewichtsanteil von 25% mitenthält.

Der angestrebte Polymerisationsgrad im Zahlenmittel ausgedrückt, wurde jeweils so eingestellt, daß man pro verwendetem, aktivem FK-Teilchen, die zugefügte Zahl der Lactammoleküle festlegt, z.B. 180 Lactam 12 Moleküle pro 1 FK-Teilchen und diesen Wert als PG.N

bezeichnet. Um eine gute Vergleichsbasis zu haben wurde für die Beispiele das Verfahren 2-stufig durchgeführt, wobei der erste Extrusionsdurchgang der Polymerisation entspricht und im zweiten Extrusionsdurchgang die Katalysatordesaktivierung erfolgte und man die Extrusionsbedingungen so einstellte, daß nach erfolgreichem, erstem Durchlauf der Schmelze durch den Extruder die Polymerisation gerade erfolgt war.

Die üblicherweise gewählten Polymerisationsbedingungen - mit jeweils geringen Anpassungen an die jeweiligen Varianten - sind dabei: Schnecken Aufbau so, daß Einzug von Lactam in Pillenform leicht möglich ist, danach in Gehäusezone 2 einer Öffnung für die kontinuierliche Zudosierung des flüssigen Katalysators, danach folgen die Misch- und sodann die Polymerisationszone mit im wesentlichen Förderelementen der Schnecke. Für den Ablauf der Polymerisation wurde der FK mit Hilfe einer kontinuierlich fördernden Pumpe, meist einer sogenannten HPLC-Pumpe, in die Extruderzone 2 eindosiert.

Geeignete, allgemeine Einstelldaten der ZSK für den Polymerisationsablauf sind:

- | | |
|---|---------|
| - Durchsatz | 12 kg/h |
| - Einstelltemperatur, Polymerisationszone | 260°C |
| - Drehzahl | 180 UpM |

In den Tabellen zu den Versuchen bedeuten:

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 5 | - MVI | der Meltvolumenindex,
gemessen bei einer Tem-
peratur von 275°C und
einer Belastung von
5kg, angelehnt an
EN.ISO 307 |
| 10 | - r.V. | die relative Lösungs-
viskosität, gemessen an
einer 0,5%-igen Lösung
des Polymers in m-
Kresol nach EN.ISO 307 |
| 15 | - Irganox 1310 | eine Monocarbonsäure
von Ciba SC mit einem
sterisch gehinderten
Phenolrest |
| 20 | - Licowax S | eine technische Montan-
säurequalität von Cla-
riant |
| 25 | - Surlyn 9320 | ein Zn-Ionomer von Du
Pont, entspr. einem
teilneutralisierten
Äthylenacrylsäurecopo-
lymer das noch flexibi-
lisiierende Monomerbau-
steine mitenthält |
| 30 | - Lucalen 2920 | ein Äthylenacrylsäure-
copolymer von BASF |
| | - Irgacor L 190 | eine trifunktionelle,
cyclische Carbonsäure |

mit 6 N-Atomen im Molekül von Ciba SC - Formel I

- Armeen DM 16D

Hexadecyldimethylamin
von AKZO

- Armeen HT

hydriertes Tallölammin
von AKZO

- Dodecandisäure

entspricht der linearen
C12-Dicarbonsäure

Im folgenden sind die Versuche durchnummeriert und jeweils die Vergleichsversuche mit Vgl. bezeichnet.

Versuch 1.- 10

In diesen Versuchen ist Lactam 12 bei einem Durchsatz von 12 kg/h und einer Einstelltemperatur der Extrudergehäuse der Polymerisationszone von 260°C unter Zugabe von FK, Typ a) entsprechend einem PG.N von 180 umgesetzt. Dabei beträgt die vom Katalysator stammende Basizität 27 μ Aequivalent/g (μ Ä/g), und als r.V. wurde ein Wert von 2,167 gemessen.

Die Rezepturen zu den Versuchen und die Versuchsergebnisse sind in Figur 5 Tabelle 1 zusammengefaßt, wobei Versuch 5, 6 und 8 dem erfindungsgemäßen Stand entsprechen und die restlichen Versuche Vergleichsversuche sind.

Der Mengenanteil an den Katalysator desaktivierender Verbindung ist jeweils so berechnet, daß er 35 $\mu\text{A/g}$ in der compoundierten Mischung beträgt, also die Basizität der Polylactamkette um 7 $\mu\text{A/g}$ übersteigt; was in der Praxis notwendig ist, weil meist Handelsprodukte mit schwankender Azidität verwendet wurden sowie um hinreichende Diffusion der aziden Verbindung zu den basischen Zentren im Polylactam sicherzustellen.

10

15

Ein gutes Desaktivatorsystem für den Katalysator ergibt hier bei PG.N 180 einen zeitkonstanten MVI von 20-40, was einer guten Verarbeitbarkeit des Polylactams, insbesondere in Extrusionsprozessen, z.B. zu Rohren, entspricht.

20

25

Wie unsere Versuche und Vergleichsversuche gezeigt haben trifft dies für die erfindungsgemäßen Formulierungen in hervorragender Weise zu, während Monocarbonsäuren etwas kettenspaltend wirken, was sich in einem hohen MVI-Wert äußert, was auch der Abfall der r.V. belegt. Dagegen liefern die Polymere mit $-\text{COOH}$, sterisch abgeschirmt in ihrer Kette, tiefe MVI-Werte, und es erfolgt kein über die r.V. erfassbarer Abbau.

30

Weiter wurde dem Ionomer in Versuch 6 ein dimethyliertes Monoamin und im Vergleichsversuch 7 ein übliches lineares, primäres Monoamin zugefügt. Während im erfindungsgemäßen Versuch 6 der gewünschte MVI resultiert und sich die r.V. nur wenig ändert, tritt in Vergleichsversuch 7 ein deutlicher Viskositätsabfall, messbar über die r.V. und den MVI ein. In Versuch 8,

bei Zugabe von Irgacor L 190 zum Ionomer, resultiert das gewünschte Verhalten, dies im Gegensatz zu Vergleichsversuch 9 und 10, wo Mitverwendung von monomerer Säure wieder zu deutlichem Viskositätsabfall mit hohem MVI-Wert führt.

Auch bei der thermoplastischen Umformung im Spritzguss ergeben die erfindungsgemäßen Formulierungen Prüfkörper von hervorragender Eigenfarbe und guter Oberfläche, was bei der Einfärbung ein wesentlicher Vorteil ist. Um vergleichend die Stabilität der untersuchten Formulierungen weiter zu überprüfen, wurden sie ein zweites Mal auf einem Laborzweiwellenextruder, einem Collin Tischcompounder ZK 25 T extrudiert. Die MVI-Werte der erfindungsgemäßen Formulierungen waren wieder nach 4 Min. Aufschmelzzeit im für den PG.N günstigen Bereich von 25-40 (je Versuchsnummer und MVI-Wert: 5:34- 6:28 und 8:26), während die Vergleichsversuche 3 und 4 nur mit saurem Copolymer unter 25 und die Varianten mit monomerer Carbonsäure je deutlich darüber liegen.

An ausgewählten Formulierungen aus Versuchsreihe 1-10 wurde ergänzend der Abbau bei erhöhten Wassergehalten von 0,2 und 0,5 Gew.-% untersucht. Solche Wassergehalte sind nicht praxisüblich und wurden ausschließlich zum Vergleich des Abbauverhaltens durchgeführt. Die MVI-Werte bei hohen Wassergehalten sind wenig aussagekräftig, bezogen auf die Abbauverhinderung, da Wasser direkt selber als aktive Fließhilfe für das Polylactam dient, jedoch können die r.V. - Werte zur Beurteilung des Abbauverhaltens herangezogen werden.

Die Ergebnisse sind in Figur 6 Tabelle 1b zusammengefaßt, wobei die Versuchsnummern beibehalten sind und als Vergleich mit der Bezeichnung X das Basispolyamid das keinen Desaktivator enthält mitgeprüft wurde. Die Versuche belegen dass X - ohne Desaktivator - beim Wiederaufschmelzen einen massiven Abbau erfährt. Auch die Formulierung entsprechend Vergleichsversuch 7, wo sterisch abgeschirmtes -COOH mit primärem Amin kombiniert ist, baut stark ab.

Wie die r.V.-Werte belegen, ist der Abbau bei den erfindungsgemäßen Formulierungen trotz des hohen Wassergehaltes deutlich geringer.

Versuche 11-15

Die Versuche 11-15 lehnen sich eng an die vorhergehenden Versuche und Vergleichsversuche an, wobei es sich jedoch ausschließlich um erfindungsgemäße Versuche handelt, und dabei bei identischem Extruderaufbau wieder sorgfältig getrocknetes Lactam 12, diesmal unter Verwendung von FK b) polymerisiert wurde. Dabei wurde eine Drehzahl von 180 UpM eingestellt und mit einem Durchsatz von 14 kg/h gefahren sowie die Einstelltemperaturen der Extrudergehäuse mit zunehmendem PG.N leicht angehoben. Der FK-Anteil wurde jeweils so dosiert, daß PG.N-Werte von 180-240 resultierten. Ein Anteil der Polymerisate wurde sodann wieder auf dem Collin Laborextruder mit Zugabe von F1 zu 130% bezogen auf die Basizität des Polymerisates bei 150 UpM und 270°C Einstelltemperatur und 3 kg/h Durchsatz re-

extrudiert. Die Lactam 12-Restgehalte aller Polymerisate liegen unter 0,3 Gew.-%, und sie besitzen alle eine enge Molekulargewichtsverteilung, fast deckungsgleich zu hydrolytischem Polyamid 12.

Bei dieser Reextrusion erfolgte ein gewisser Molekulargewichtsabbau, weil Irgacor L 190 mitaufschmelzen und sich zunächst homogen in der gesamten Polylactamschmelze verteilen muss um die desaktivierende Wirkung auf den Katalysator zu entfalten.

Die stabilisierende Wirkung wird nun sichtbar bei einer Wertung der Analyseergebnisse, wie sie in Figur 7 Tabelle 2. zusammengefaßt sind.

Die MVI-Werte der reinen Polymerisate sind hoch und schwanken deutlich, was auf die noch vorhandene Instabilität im Schmelzezustand hinweist. Dies wird auch sichtbar im hohen Delta zur r.V. dieser Proben c) während der MVI-Messung bei lediglich 4 Min. Aufschmelzzeit. Die MVI-Werte der reextrudierten Proben d) sind durchwegs tiefer und nehmen stetig ab mit ansteigendem PG.N was der Erwartung entspricht. Der dabei über die r.V. erfassbare Abbau, als Delta r.V., ist nun sehr viel geringer, was die erreichte Abbaustabilität der Schmelze belegt. Das bereits mit Irgacor L 190 compoundingierte Polymerisat zu Versuch 12 mit PG.N 200 wurde ergänzend als Versuch 15 ein zweites Mal auf dem Collinlaborextruder extrudiert. Ein Vergleich der r.V., des MVI und des Delta-r.V.- Proben d) belegen die gute Verarbeitungsstabilität dieser mit Irgacor 1 190 versehenen Formulierungen beim

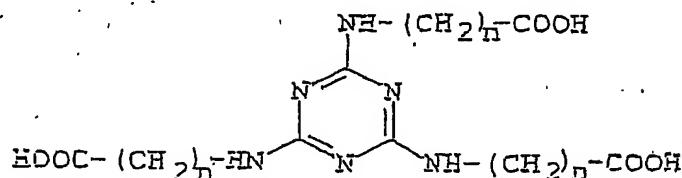
Wiederaufschmelzen und Verarbeiten.

Patentansprüche

- 5 1. Abbaustabiles Polyamid herstellbar durch anionische Polymerisation von mindestens einem Lactam in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator und gegebenenfalls mindestens einem Aktivator, unter Zugabe eines Desaktivators nach erfolgter Polymerisation im Schmelzzustand,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß der Desaktivator aus einem Protonenspender und einem Amin besteht.
2. Polyamid nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein nichtflüchtiges sekundäres oder tertiäres Amin ist.
3. Polyamid nach Anspruch 2,
20 dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein N-dimethyliertes Fettamin mit 12 bis 18 C-Atomen ist.
4. Polyamid nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Aminfunktion
sterisch abgeschirmt ist.
5. Polyamid nach Anspruch 4,
25 dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein HALS-Amin ist.
6. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenspender eine organische Carbonsäure oder Polycarbonsäure ist.

7. Polyamid nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die organische Carbonsäure in Form eines oligomeren wachsartigen Produktes, bevorzugt als Polyäthylenwachs, das Carboxylgruppen enthält, oder als Cooligomeres oder Copolymeres vorliegt.
8. Polyamid nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenspender ein Äthylen(meth)acrylsäureoligomer oder Polymer ist.
9. Polyamid nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Äthylen(meth)acrylsäurecopolymer ist.
10. Polyamid nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ein Copolymer mit Säuregruppen enthaltenden Monomeren ist, die partiell als Salz vorliegen (Ionomere) und das Kation bevorzugt Zn^{++} ist.
11. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß der Desaktivator aus einer Verbindung, die mindestens eine Protonenspendende Gruppe und mindestens eine Aminogruppe aufweist, besteht.

12. Polyamid nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß der Desaktivator
ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen
Formel I



mit $n = 1$ bis 10, bevorzugt 5.

13. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 11
und 12,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Desaktivator zu-
sätzlich ein nichtflüchtiges sekundäres oder
tertiäres Amin zugesetzt ist.
14. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid eine
relative Viskosität η_{rel} von 1,5 - 4,0, gemessen
an einer 0,5 Gew.-% Lösung in m-Kresol nach
EN.ISO 307 aufweist.
15. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß das Lactam
6 - 12 C-Atome aufweist, bevorzugt Lactam 6
und/oder Lactam 12 ist oder eine Mischung hier-
von.
16. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein
Alkalilactamat oder eine Lactamat-bildende Ver-

bindung ist.

17. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe der acylierten Lactame, Isocyanate und Carbodiimide, die auch in verkappter oder cyclisierter Form vorliegen können.

18. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur Polymerisationssteuerung ein Flüssigsystem, das den Aktivator und den Katalysator in einem flüssigen polaren aprotischen Solvatisierungsmittel enthält, verwendet wird.

19. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid als Granulat vorliegt.

20. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid als Formkörper in Form von Spritzgussteilen, Fasern, Folien, Platten, Rohren, Ummantelungen, Form- oder Profilstücken vorliegt.

21. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines abbaustabilen Polyamids ausgehend von dem resultierenden Polylactam aus mindestens einem Lactam unter Zusatz mindestens eines basischen Katalysators und gegebenenfalls mindestens eines Aktivators durch eine Polymerisation bei einer Temperatur zwischen 140 und 320°C, dadurch gekennzeichnet, daß dem resultierenden Polylactam im geschmolze-

nen Aggregatzustand als Desaktivator ein Protonenspender und ein Amin zugesetzt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Desaktivator in Form eines aufgeschmolzenen Masterbatches zugefügt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem kontinuierlichen Mischer, z.B. einem Extruder durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Doppelschnecken-Extruder durchgeführt wird.

25. Verfahren zur Verarbeitung von Polyamid oder dessen Polymerblends, das durch anionische Polymerisation von Lactam in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator und gegebenenfalls mindestens einem Aktivator hergestellt wurde, bei dem das Polyamid oder dessen Polymerblend aufgeschmolzen wird und vor der weiteren Verarbeitung der Schmelze im geschmolzenen Zustand als Desaktivator ein Protonenspender und ein Amin zugesetzt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß einem über anionische Polymerisation hergestellten PA-Granulat der Desaktivator in Form eines Masterbatch-Granulates vor dem Wiederaufschmelzen zugefügt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 25 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Desaktivator nach der Granulation des Polyamids vor der Ver-

arbeitung zum Formkörper mittels Haftmittel auf das Polyamidgranulat aufgebracht wird.

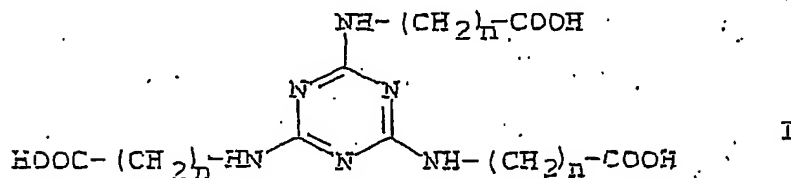
28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 25 bis 27,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid oder dessen Polymerblend als Verfahrenszwischenstufe vor der thermoplastischen Umformung zum Fertigteil zerkleinert wird und dabei als Granulat vorliegt.
29. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 28,
dadurch gekennzeichnet, daß als Amin eine nichtflüchtige sekundäre oder tertiäre Aminverbindung verwendet wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre Aminverbindung mindestens eine sterisch abschirmende $C_1 - C_{18}$ Alkylgruppe trägt.
31. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, daß als Protonenspendende Verbindung eine organische Carbonsäure eingesetzt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenspender ein saures Polyäthylenwachs ist bei dem die Carbonsäure bevorzugt in die Stammkette eingebaut ist.
33. Polyamid nach Anspruch 31 oder 32,
dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenspender ein Äthylen(meth)acrylsäure-Copolymer ist.

34. Polyamid nach mindestens einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenspender ein Copolymer mit Carbonsäuregruppen-
 5 enthaltenden Monomeren ist, die partiell als Salz vorliegen (Ionomere) wobei das Kation bevorzugt Zn^{++} ist.

35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der sauren Gruppen (z.B. $-COOH$) mindestens so
 10 groß ist wie die vom Katalysator stammende Basizität, aber kleiner als die Summe der Basizität und der Konzentration an Aminfunktionen.

36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß als Desaktivator eine Verbindung, die mindestens eine Protonen-
 15 spendende Gruppe und mindestens eine Amin-Gruppe aufweist, eingesetzt wird.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ausgewählt ist aus der allgemeinen Formel I



mit $n = 1$ bis 10, bevorzugt $n = 5$.

38. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Lactam 6-12 C-
 30 Atome aufweist, bevorzugt Lactam 6 und/oder Lac-

tam 12.

39. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 38,
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Alkalilactamat oder eine ein Lactamat bildende Verbindung ist.
40. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 39,
dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe der acylierten Lactame, Isocyanate und Carbodiimide, die auch in verkappter oder cyclisierter Form vorliegen können.
41. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 40,
dadurch gekennzeichnet, daß zur Polymerisationssteuerung ein katalytisch wirkendes Flüssigsystem eingesetzt wird, bei dem der Aktivator und der Katalysator in einem flüssigen polaren aprotischen Solvatisierungsmittel enthalten sind.
42. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 41,
dadurch gekennzeichnet, daß der Desaktivator gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen in Form eines Masterbatches zugegeben wird, wobei der Masterbatch-Träger ein Thermoplast ist.
43. Verfahren nach Anspruch 42,
dadurch gekennzeichnet, daß der Masterbatch durch Einarbeitung der Desaktivatorkomponenten in die Schmelze eines Thermoplasten hergestellt wird und der Thermoplast bevorzugt Polyamid ist und der Masterbatch weitere Zusätze, insbesondere Stabilisatoren, enthalten kann.

44. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 43 zur Herstellung von Granulat für die weitere thermoplastische Verarbeitung zu Polyamid-Formkörpern, oder zur Direkt-herstellung von Formkörpern.

5

45. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 25 bis 43 zum Recyceln von Polyamid oder dessen Polymerblends.

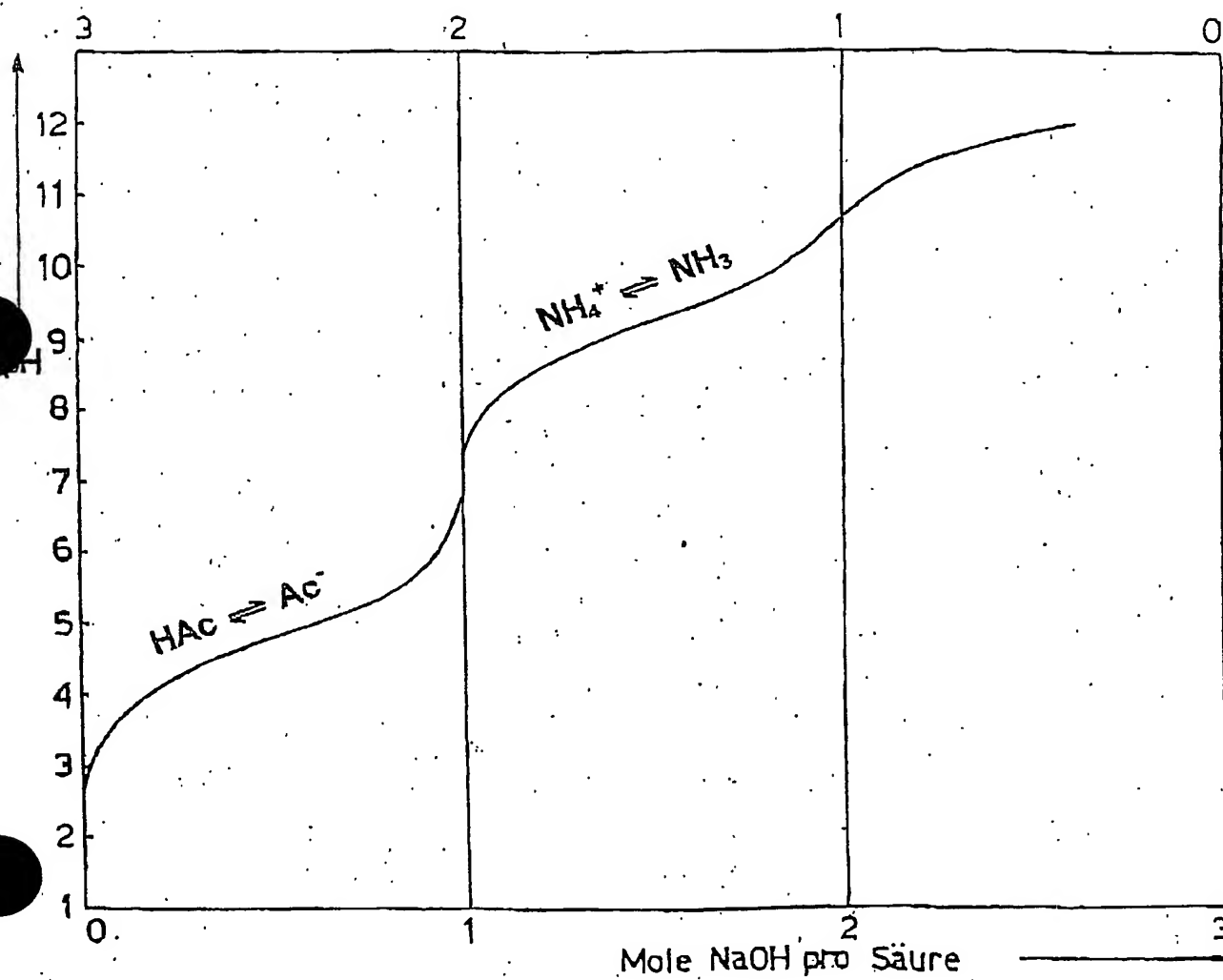
Zusammenfassung

5

10

Die Erfindung betrifft ein abbaustabiles Polyamid herstellbar durch anionische Polymerisation von mindestens einem Lactam in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator und gegebenenfalls mindestens einem Aktivator, unter Zugabe eines Desaktivators nach erfolgter Polymerisation im Schmelzezustand, bei dem der Desaktivator aus einem Protonenspender und einem Amin besteht.

Fig. 1



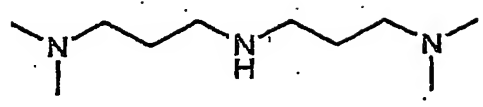
110000

Fig. 2

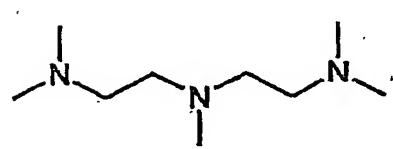
Name

Formel

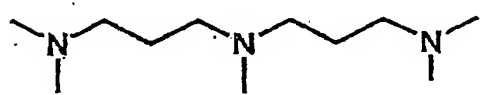
Bis(3-dimethylamino-propyl)amin



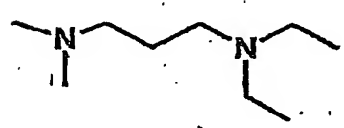
Pentamethyldiethylen-triamin



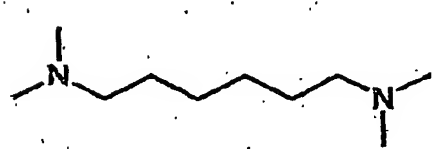
N,N,N',N'',N'''-Penta-methyl-dipropylen-triamin



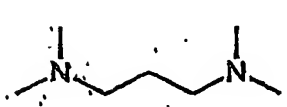
N,N-Diethyl-N',N'-dime-thyl-1,3-propandiamin



N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin



N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin



N,N,N',N'-Tetrame-thyl-4,4'-diaminodicy-clohexylmethan

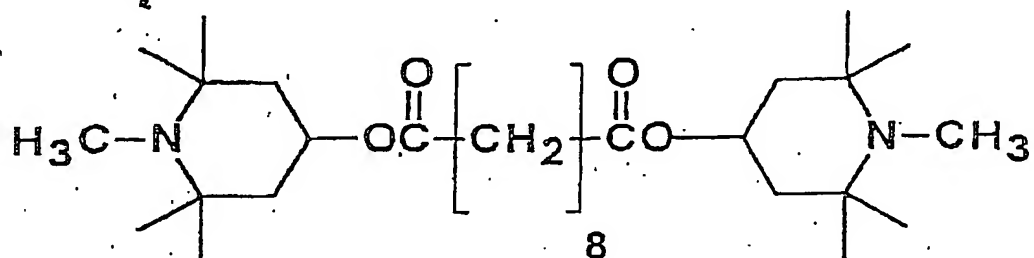


Fig. 3

Chemical name	Appearance at 25°C	Tertiary amine %	Prim. + sec. amine %
Dodecyldimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Tetradecyldimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Hexadecyldimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Octadecyldimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Cocodimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Cocodimethylamine, distilled, (fractionated coco-alkyl)	liquid	> 98	< 2
Tallowdimethylamine, distilled	liquid	> 98	< 2
Tallowdimethylamine, distilled, (hydrogenated tallow-alkyl)	liquid	> 98	< 2
Oleyldimethylamine, distilled	liquid	> 96	< 4
N-Cocomorpholine, distilled	liquid		
Dicocomethylamine	liquid	> 96	< 4

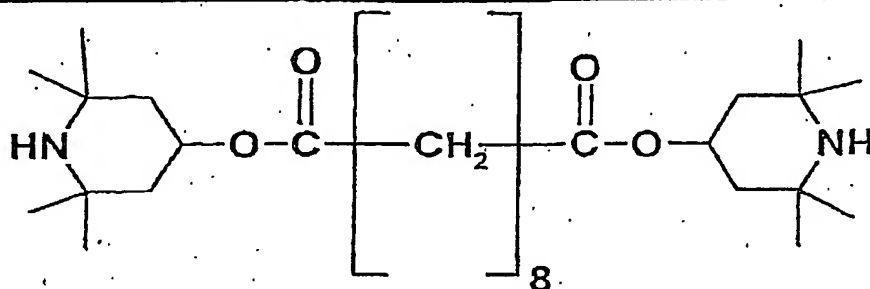
Fig. 4

TINUVIN 765



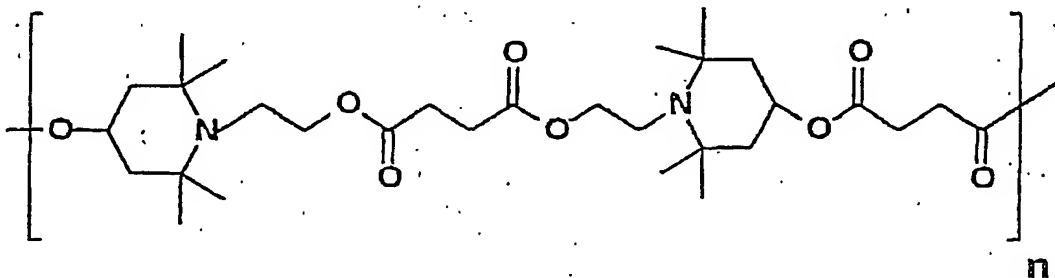
Mw = 508, Mp = liquid
CAS : 41556-26-7
82919-37-7

TINUVIN 770



Mw = 481, Mp = 81-85°C
CAS : 52829-07-9

TINUVIN 622



Mw = >2500, Mp = 55-70°C
CAS : 65447-77-0

Fig. 5

Tabelle 1

Versuch Nr.	1 Vgl.	2 Vgl.	3 Vgl.	4 Vgl.	5	6	7 Vgl.	8	9 Vgl.	10 Vgl.
Desaktivatoren für den FK										
Irganox 1310	0.97									
Licowax S	1.40									1.40
Surlyn 9320			7.0			7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Lucalen 2920				7.0						
Irgacor L190					0.55			0.55		
Armeen DM16D						1.0				
Armeen HT							0.5			
Dodecandisäure									0.4	
Überprüfung bzgl. Abbauverhalten										
r.V. direkt ab Extruder	2.046	2.065	2.061	2.097	2.111	2.073	1.943	2.076	2.031	1.995
r.V. Schmelzekegel 4min.	1.937	1.925	2.048	2.089	2.052	2.056	1.884	2.024	1.940	1.884
r.V. Schmelzekegel 10min.	1.855	1.827	2.052	2.075	2.075	2.023	1.826	2.008	1.889	1.813
MVI nach										
Aufschmelzeit 4min.	51.3	62.8	16.2	18.5	28.9	25.7	62.6	27.5	39.9	56.1
Aufschmelzeit 10min.	90.0	109.2	20.7	15.0	32.8	27.5	85.2	29.5	61.2	88.3

Fig. 6

Tabelle 1b

Versuch Nr.	X Vgl.	5	6	7 Vgl.	8
0.2% Wasser zugefügt					
MVI 4min.	94	51	58	86	44
MVI 10min.	190	70	77	204	62
0.5% Wasser zugefügt					
MVI 4min.	198	103	74	153	58
MVI 10min.	272	220	155	307	93
r.V. je nach 4min.					
0.20% Wasser	1.856	1.978	1.847	1.789	1.923
0.50% Wasser	1.777	1.869	1.852	1.754	1.915

Fig. 7

Tabelle 2

Versuchsnummer	11	12	13	14	15
PG.N	180	200	220	240	200
Temp.Einstellung Polyzone, °C	250	260	260	265	
Analytik					
c) r.V. Polymerisat	1.978	2.051	2.212	2.301	
d) r.V. nach Extrusion mit Zugabe von V.1	1.896	1.961	2.094	2.187	1.941
MVI Polymerisat	65	104	39	62	
MVI nach Reextrusion	63	48	26	16	51
Viskositätsabfall bei der MVI- Messung					
Delta r.V. Proben c)	0.103	0.255	0.252	0.409	
Delta r.V. Proben d)	0.039	0.055	0.080	0.101	0.013

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.